

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011998046

WPI Acc No: 1998-414956/199836

XRAM Acc No: C98-125314

XRFX Acc No: N98-322977

**Magnetite with narrow particle size distribution and good colour, dispersibility and thermal stability - prepared by precipitation in hot aqueous alkaline medium containing silicate and partial oxidation, useful as pigment in concrete, lacquer, plastics or paper, dispersion paint, printing ink, ink jet printing ink and toner**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: MEISEN U

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19702431	A1	19980730	DE 1002431	A	19970124	199836 B
DE 19702431	C2	20000120	DE 1002431	A	19970124	200008

Priority Applications (No Type Date): DE 1002431 A 19970124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19702431	A1		6	C01G-049/08	
DE 19702431	C2			C01G-049/08	

Abstract (Basic): DE 19702431 A

Magnetite (I) with specified properties is claimed. (I) has a CIELAB lightness  $L^*$  = 50.0-60.0, CIELAB hue (reddish)  $a^*$  = -0.5 to 1.5, CIELAB hue  $b^*$  (bluish) = -3.0 to -7.0, sphericity = 0.80-1.0, silicon (Si) content = 0.05-2.0 wt.% (as Si with respect to magnetite  $Fe_3O_4$ ), coercivity = 30-70 Oe, particle size = 0.1-1.0  $\mu m$ , sulphur (S) content = 0.05-1.1 wt.% as  $SO_3$ , manganese (Mn) content = 0.05-0.5 wt.%, water-soluble fraction < 0.2 wt.% and pH 4.0 8.5

USE - (I) is used for pigmenting cement concrete, lacquers, plastics or paper, in dispersion paints, printing inks, ink jet printing inks and in the production of toners (all claimed).

ADVANTAGE - Magnetite has much better resistance to weathering than organic pigments and carbon black, which makes it suitable for outdoor applications. Magnetite containing Si is preferred for use in magnetic toners, as its charging property is different from that of pure magnetic and it has higher thermal stability at the same particle size. The distribution of Si is uneven in magnetite prepared by an existing method, in which the Si component is added to iron-II sulphate. (I) meets the requirements for narrow particle size distribution, colour, dispersibility and thermal stability.

Dwg.0/0

Title Terms: MAGNETITE; NARROW; PARTICLE; SIZE; DISTRIBUTE; COLOUR; DISPERSE; THERMAL; STABILISED; PREPARATION; PRECIPITATION; HOT; AQUEOUS; ALKALINE; MEDIUM; CONTAIN; SILICATE; OXIDATION; USEFUL; PIGMENT; CONCRETE; LACQUER; PLASTICS; PAPER; DISPERSE; PAINT; PRINT; INK; INK; JET; PRINT; INK; TONER

Derwent Class: A60; E31; F09; G01; G02; G08; L02; P84; S06; T04; V02

International Patent Class (Main): C01G-049/08

International Patent Class (Additional): C08K-003/34; C09C-001/24;

C09D-001/00; G03G-009/083; H01F-001/11

File Segment: CPI; EPI; EngPI



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 02 431 C 2

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 01 G 49/08  
C 09 C 1/24  
H 01 F 1/11  
C 08 K 3/34  
C 09 D 1/00  
G 03 G 9/083

21 Aktenzeichen: 197 02 431.9-41  
22 Anmeldetag: 24. 1. 1997  
43 Offenlegungstag: 30. 7. 1998  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 1. 2000

DE 197 02 431 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Meisen, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 47829 Krefeld, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
US 49 92 191

54 Verfahren zur Herstellung von Magnetitteilchen und ihre Verwendung

57 Verfahren zur Herstellung eines Magnetits mit einer Helligkeit L\* von von 50,0 bis 60,0 CIELAB, einem Farbstich a\* von -0,5 bis 1,5 CIELAB, einem Farbstich b\* von -3,0 bis -7,0 CIELAB, einer Sphärizität von 0,80 bis 1,0, einem Si-Gehalt von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, gerechnet als Si, bezogen auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, einer Koerzitivkraft von 2, 38 bis 5,57 kA · m<sup>-1</sup> (30 bis 70 Oe), einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm, einem Schwefel-Gehalt von 0,05 bis 1,1 Gew.-%, bestimmt als SO<sub>3</sub>, einem Mangan-Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, einem Gehalt an wasserlöslichen Anteilen von weniger als 0,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,0 bis 8,5, wobei  
a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird  
b) eine Silikatkomponente zugegeben wird,  
c) die unter b) erhaltene Mischung unter Rühren auf 50 bis 100°C erwärmt wird,  
d) eine Eisen-II-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-Komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,  
e) die unter d) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% in der Eisenverbindung vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß  
f) nach der Oxidation unter e) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in e) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, daß ein theoretisches Molverhältnis von unter d) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,

g) eine Silikatkomponente zugefügt wird,  
h) die nach g) erhaltene Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,  
i) eine Fe-II-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-Komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,  
j) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-III-Gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird, und dann  
k) filtriert und der Rückstand gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.

DE 197 02 431 C 2

Teilchenförmige Magnetite, die durch ein Fällverfahren aus wäßrigen Lösungen hergestellt werden, sind seit langem bekannt. In US 802 928 wird bereits die Herstellung von Magnetit durch Fällung von Eisen-II-sulfat mit einer alkalischen Komponente und anschließender Oxidation mit Luft beschrieben. In zahlreichen weiteren, nachfolgenden Druckschriften wird ebenfalls die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren beschrieben.

Die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren unter Zusatz von Silicium wird in JP-A-51 044 298 beschrieben. Reine Fällungsmagnetite ohne Zusatz von Fremdelementen können nach DE-A 32 09 469 diskontinuierlich oder nach DE-A 26 18 058 kontinuierlich hergestellt werden. Normalerweise wird  $\text{FeSO}_4$  als Eisen-II-salz eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich zur Herstellung eines Magnetits nach dem Fällungsverfahren jegliches lösliche Eisen-II-salz einzusetzen. Insbesondere kommt hier der Einsatz von  $\text{FeCl}_2$ , wie in DE-A 30 04 718 beschrieben, in Frage. Der Einsatz von  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_2$  hat den Vorteil, daß beide Stoffe in großen Mengen sehr preiswert als Abfallstoffe von der eisenverarbeitenden Industrie bezogen werden können. Als Fällungsmittel kommt neben dem am häufigsten eingesetzten Natriumhydroxid auch  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  (DE-A 30 04 718), Ammoniak (DE-A 24 60 493) oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgC}_2$  oder  $\text{MgO}$  (EP-A 187 331) in Frage. Als Oxidationsmittel wird in der Regel Luft eingesetzt. Es werden jedoch auch Verfahren zur Oxidation mit Nitraten (DD 216 040 und DD 284 478) beschrieben.

Die Magnetite fanden zunächst zur Herstellung von Farben aller Art Anwendung. Der besondere Vorteil von Magnetiten gegenüber organischen Farbstoffen und Ruß liegt in ihrer sehr viel besseren Wetterbeständigkeit, so daß Farben mit Magnetit auch im Außenbereich angewendet werden können.

Weiterhin werden Fällungsmagnetite gern zur Einfärbung von Betonformteilen, wie z. B. Betonpflastersteinen oder Betondachsteinen eingesetzt.

Seit geraumer Zeit werden Magnetite auch in der Elektrophotografie zur Herstellung von Tonern verwendet. Zur Herstellung der Toner für Kopiergeräte mit Einkomponententonern werden bevorzugt Magnetite, die nach dem Fällungsverfahren hergestellt wurden, eingesetzt. Der hierfür eingesetzte magnetische Toner muß verschiedene Eigenschaften aufweisen. Mit fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der Kopiergeräte und Drucker wurden die Anforderungen an den magnetischen Toner und folglich an den hierfür verwendeten Magnetit immer höher. Die neueste Druckergeneration erreicht eine Auflösung von mehr als 400 dpi (Punkte pro Zoll), was zur Entwicklung feinteiliger Toner mit sehr enger Teilchengrößenverteilung geführt hat. Dies hat zur Folge, daß die hierfür verwendeten Magnetite ebenfalls eine sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen müssen. Weiterhin ist eine bestimmte Teilchengröße erforderlich, so daß eine homogene Verteilung der Magnetitteilchen im fertigen Toner gewährleistet ist. Die Magnetite selbst müssen einen ausreichend hohen elektrischen Widerstand haben, um das latente Bild während der elektrostatischen Übertragung zu stabilisieren. Weiterhin müssen Koerzitivkraft, Sättigungsmagnetisierung und vor allem die remanente Magnetisierung im richtigen Verhältnis zu den in der Maschine herrschenden Feldstärken sein.

Für die Anwendung in magnetischen Tonern ist die Herstellung Si-haltiger Magnetite besonders vorteilhaft. Diese haben ein anderes Ladungsverhalten als reine Magnetite und weisen bei gleicher Teilchengröße eine höhere thermische Stabilität auf. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Teilchen wird in JP-A-61 034 070 beschrieben. Hierbei wird die Si-Komponente zum Eisen-II-sulfat gegeben, was allerdings zu Ausfällungen von Kieselsäure und damit zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Siliziums im Magnetitgitter führt. In US-A-4 992 191 wird ein Magnetit mit 0,1 bis 5,0 At% Si bezogen auf Fe beansprucht, der für die Herstellung von Tonern besonders geeignet sein soll.

In dem dort beschriebenen Verfahren wird zu einer alkalischen Komponente in Form einer wäßrigen Lösung eine Silikatkomponente gegeben und dann einer Eisen (II)-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben, daß ein Molverhältnis von Fe(II)-Komponente zu alkalischer Komponente von rund 1,5/2,85 d. i. 0,53 vorliegt, wobei die Temperatur auf 90°C gehalten wird. Die so erhaltene Suspension wird dann mit Luft als Oxidationsmittel behandelt, um sphäroidischen, siliciumhaltigen Magnetit mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 1,0 µm zu erhalten. Die erhaltenen Partikel werden filtriert, gewaschen und gemahlen.

Aufgabe war es, Magnetite für Toner sowie für Farben, Lacke, Kunststoffe, Beton und Papier, die die oben genannten Anforderungen erfüllen, also eine enge Teilchengrößenverteilung, gute Farbwerte, gute Dispergierbarkeit und gute Temperaturstabilität aufweisen, zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden. Diese Magnetite können nicht nur in magnetischen Tonern eingesetzt werden, sondern auch zur Einfärbung von Papier, Kunststoff, Lacken, Fasern und Beton und zum Einsatz in Farben verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Magnetiten mit einer Helligkeit  $L^*$  von 50,0 bis 60,0 CIELAB, einem Farbstich  $a^*$  von -0,5 bis 1,5 CIELAB, einem Farbstich  $b^*$  von -3,0 bis -7,0 CIELAB, einer Sphärizität von 0,80 bis 1,0, einem Si-Gehalt von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, gerechnet als Si, bezogen auf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , einer Koerzitivkraft von 2,38 bis 5,57  $\text{KA} \cdot \text{m}^{-1}$  (30 bis 70 Oe), einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm, einem Schwefel-Gehalt von 0,05 bis 1,1 Gew.-%, bestimmt als  $\text{SO}_3$ , einem Mangan-Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, einem Gehalt an wasserlöslichen Anteilen von weniger als 0,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,0 bis 8,5.

Gemäß diesem Verfahren wird

- a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird
- b) eine Silikatkomponente zugegeben wird,
- c) die unter b) erhaltene Mischung unter Rühren auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
- d) eine Eisen-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,
- e) die unter d) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% in der Eisenverbindung vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß

- f) nach der Oxidation unter e) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in c) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, daß ein theoretisches Molverhältnis von unter d) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,
- g) eine Silikatkomponente zugefügt wird,
- h) die nach g) erhaltene Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
- i) eine Fe-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,
- j) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-II-gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird, und dann
- k) filtriert und der Rückstand gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.

Die Teilchengröße und Teilchenform der Magnetite kann durch den Fällungs-pH-Wert gesteuert werden. Bei hohen pH-Werten und entsprechend niedrigen Werten für das Verhältnis Fe-II/NaOH (kleiner als 0,47) erhält man Oktaeder. Diese Teilchen haben die relativ höchste Koerzitivkraft und Remanenz. Fällt man die Magnetite im Bereich des Fe-II/NaOH-Verhältnisses von mehr als 0,48, so erhält man zunehmend runde Teilchen, die sich durch sehr niedrige Remanenz auszeichnen. Weiterhin sind diese Teilchen generell, im Vergleich mit den bei anderen pH-Werten hergestellten Magnetiten, relativ feinteilig.

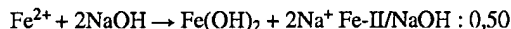
Als alkalische Komponente kann vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetalloxid, ein Alkalimetallcarbonat,  $\text{MgCO}_3$  oder Ammoniak eingesetzt werden. Als Silikatkomponente wird bevorzugt ein wasserlösliches Alkalimetallsilicat verwendet. Als Eisen-II-komponente wird vorzugsweise ein wasserlösliches Fe-II-salz eingesetzt, besonders bevorzugt Eisensulfat oder Eisendichlorid. Es ist jedoch auch möglich andere wasserlösliche Fe-II-Verbindungen einzusetzen, insbesondere wenn diese zu vergleichbaren Preisen zur Verfügung stehen. Als Oxidationsmittel können vorzugsweise Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Chlor, Alkalimetallchlorate (z. B.  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) oder Nitrate eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen werden besonders bevorzugt Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Natriumnitrat eingesetzt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens soll im folgenden näher beschrieben werden:

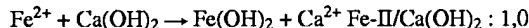
Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g NaOH pro Liter Wasser wird in einem diskontinuierlichen Rührkessel unter Rühren und Schutzgasdurchleitung vorgelegt. Zu dieser Natronlauge wird die festgelegte Menge an wäßriger Natriumsilicatlösung mit einem Gehalt von 125 g Si/l zugegeben. Diese Menge wird aus der ebenfalls berechneten Menge der Eisen-II-Komponente errechnet nach:

$$\text{Si-Menge} = \text{Fe-II-Menge} \cdot \text{Faktor}$$

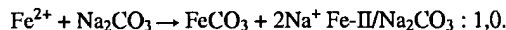
Der Faktor ist die angestrebte Si-Menge in mol-%, bezogen auf Fe. Soll beispielsweise ein Ansatz mit 50 mol Fe und 1,5 mol-% Si durchgeführt werden, so ist  $50 \cdot 0,015 \text{ mol Si} = 0,75 \text{ mol Si} = 0,168 \text{ l Natriumsilicatlösung mit } 125 \text{ g/l Si}$  einzusetzen. Anschließend wird auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, bevorzugt zwischen 60 und 90°C, aufgeheizt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird mit der Dosierung der Fe-II-Komponente begonnen. Die Berechnung der Fe-II-Komponente erfolgt über das angestrebte Verhältnis NaOH/Fe-II. Wird beispielsweise ein NaOH/Fe-II-Verhältnis von 0,55 angestrebt und, werden 100 mol NaOH vorgelegt, so müssen  $100 \cdot 0,55 = 55 \text{ mol Fe-II-Komponente}$  zugegeben werden. Der Berechnung des Alkalimetallhydroxid/Fe-II-Verhältnisses liegt die Gleichung



zugrunde. Wird eine alkalische Komponente eingesetzt, die in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis mit der Fe-II-komponente zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder  $\text{FeCO}_3$  reagiert, so ist das Verhältnis entsprechend zu verändern. Dieser Fall tritt z. B. bei der Verwendung von Carbonaten oder Erdkalimetallhydroxiden oder -oxiden auf, so daß sich in diesen Fällen folgende Gleichung ergibt:



oder



Die Dosierung der Fe-II-Komponente erfolgt vorzugsweise mit einer solchen Geschwindigkeit, daß kein Abfall der Temperatur auftritt. Nachdem die Zugabe der berechneten Menge der Fe-II-Komponente beendet ist, wird gegebenenfalls nochmals auf 50 bis 100°C aufgeheizt. In vielen Fällen sind die Temperatur unter c) und die Temperatur unter d) identisch, so daß ein nochmaliger Aufheisschritt in d) nicht erforderlich ist. Ist die Temperatur erreicht, so wird die Schutzgasbegasung beendet und mit der Zugabe des Oxidationsmittels begonnen. Im Falle einer Luftbegasung wird Luft über eine Begasungsvorrichtung unterhalb des Rührers eingeleitet. Die pro Stunde zugeführte Luftmenge beträgt zwischen 0,5 und 15 l/h pro mol Fe-II. Bei Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  wird das Oxidationsmittel als wäßrige Lösung innerhalb von 5 bis 30 Minuten zugepumpt. Die hierbei erforderliche Menge berechnet sich nach:

$$\text{NaNO}_3 [\text{mol}] = \text{Fe-II} [\text{mol}] \cdot 0,67 \cdot 1/8.$$

Für 100 mol Fe-II sind demnach 8,375 mol  $\text{NaNO}_3$  erforderlich. Die Berechnung der anderen Oxidationsmittel erfolgt

entsprechend den Redoxäquivalenten der jeweiligen, Oxidationsmittel. Es ist zu beachten, daß nur maximal 66,6% des Fe-II für die Herstellung von Magnetit oxidiert werden müssen.

Die Oxidation ist vorzugsweise beendet, wenn ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol % erreicht ist. Dies kann durch Redoxtitration festgestellt werden.

- 5 Im Anschluß an diesen ersten Durchlauf (Schritte a) bis e)) wird sich ein weiterer Durchlauf anschließen. Eine alkalische Komponente wird unter Rühren und Schutzgasdurchleitung der Suspension aus e) zugegeben. Die erforderliche Menge alkalischer Komponente berechnet sich wie oben angegeben aus dem hier erforderlichen Fe-II/NaOH-Verhältnis. Wird in diesem Reaktionsschritt beispielsweise ein Fe-II/NaOH-Verhältnis von 0,45 angestrebt und betrug das Verhältnis Fe-II/NaOH im ersten Durchlauf 0,55, so sind bei 100 mol Fe-II noch weitere 40,4 mol NaOH zuzugeben. Anschließend wird die erforderliche Menge der Silikatkomponente zugefügt. Danach wird die Fe-II-Komponente in einer dem angestrebten Fe-II/NaOH-Verhältnis entsprechenden Menge zugefügt. Beträgt dieser angestrebte Wert des Fe-II/NaOH-Verhältnisses z. B. 0,525, so müssen dann noch 16,65 mol Fe-II zugegeben werden. Nach Zugabe dieser Menge an Fe-II-Komponente wird die Schutzgasdurchleitung abgestellt und erneut mit der Oxidation begonnen.

- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Magnetite bzw. die erfindungsgemäßen Magnetite lassen sich besonders vorteilhaft für die Einfärbung von Beton, von Lacken, von Kunststoffen, von Papier und für den Einsatz in Dispersionsfarben verwenden.

Desweiteren sind sie für die Herstellung von Tonern, von Druckfarben und von Farbpasten für Tintenstrahldrucker, geeignet.

Die Messung der Eigenschaften der Magnetite erfolgt nach den nachfolgenden Methoden:

- 20 1. Die Farbwerte werden durch Präparation eines Lackes geprüft: 3,2 g Magnetit werden am Microdismembrator (30") mit einer Achatkugel von 10 mm Durchmesser gemahlen. Dann werden 2,0 g des Bindemittels Alkydal F48 (Produkt der Bayer AG), 0,1 g des zu prüfenden gemahlten Magnetits und 1,0 g TiO<sub>2</sub> (Bayertitan R-FK2; Produkt der Bayer AG) auf einer Tellerfarbausreibmaschine der Fa. Engelsmann mit einem Durchmesser von 250 mm (auch Muller genannt) angerieben. Die Farbwerte L\* (Helligkeit), a\* (Rotstich) und b\* (Blaustich) werden nach DIN 55 986 mit Dataflash 2000 (d/8°), Gerät A und dem Auswerteprogramm CIELAB2 vom 19.10.1989 bestimmt.
- 25 2. Die Magnetwerte (Koerzitivkraft, spezifische Sättigungsmagnetisierung) spezifische remanente Magnetisierung) werden am Probenvibrationsmagnetometer PVM.155 (Fa. Princeton Applied Magnetics) bei 3500 Oe Feldstärke (entspr. 278,5 A · m<sup>-1</sup>) gemessen.
- 30 3. Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66 131 gemessen: Gasgemisch: 90% He, 10% N<sub>2</sub>; Messtemperatur: 77,4 K; Ausheizen bei 140°C, 60 Minuten.
4. Elementanalyse für Si und Mn: Si wird spektralanalytisch durch ICP-OES bestimmt. Mn wird durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.
- 35 5. Elementanalyse für Fe (gesamt), Fe-II und Fe-III: Bestimmungen nach DIN 55 913: Der Fe-II-Gehalt wird durch Titration mit KMnO<sub>4</sub> mittels eines Memotitrators (Mettler DL-70) ermittelt. Fe-III wird analog mit TiCl<sub>3</sub> bestimmt. Der Gesamteisengehalt wird aus den beiden Einzelwerten und der Einwaage errechnet. Die Bestimmung der Gehalte der beiden Maßlösungen erfolgt täglich.
6. Teilchenform und Teilchengröße: Abschätzung der Teilchengröße und -form aus einer transmissionsmikroskopischen (TEM) Aufnahme bei einer 30.000-fachen Vergrößerung.
- 40 7. Elementanalyse für S: Schwefel wird durch ICP-OES bestimmt.
8. Die Sphärizität wird mittels Bildanalyse anhand einer TEM-Aufnahme mit 30000-facher Vergrößerung bestimmt. Die Auswertung erfolgt nach der Formfaktormethode mittels eines automatischen Bildanalysesystems (IBAS, Fa. Zeiss). Hierbei gibt das Verhältnis minimaler Durchmesser zu maximaler Durchmesser eines Teilchens den Formfaktor. Je näher dieser Wert bei 1,0 liegt, um so runder ist ein Teilchen.
- 45 9. Die wasserlöslichen Anteile werden nach ISO-EN 787 Teil 3 bestimmt.
10. Der pH-Wert des Magnetitpulvers wird nach ISO-EN 787 Teil 9 bestimmt.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

#### 50 Beispiel

- In einen Rührkessel von 30 Liter Nutzvolumen wurden 6000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht gegeben. Zu dieser Lösung wurden 63,2 g Natriumsilicat mit einem Si-Gehalt von 15 Gew-% gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In 46 Minuten wurden nun 13,873 Liter Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 246,35 g/l, was 22,50 mol Fe-II entsprach, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug 0,500.

- Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 80 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde abgebrochen nachdem ein Fe-III-Gehalt von 67,1 mol% erreicht war. Dann wurde erneut mit Stickstoff begast. Anschließend wurde in 4 Minuten 521 ml Natronlauge mit 300 g/l, was 3,910 mol NaOH entspricht, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,46. Jetzt wurden 1205 ml FeSO<sub>4</sub>-Lösung mit einem Gehalt von 246,35 g/l in 5 Minuten zugepumpt. Diese FeSO<sub>4</sub>-Menge entspricht 1,955 mol FeSO<sub>4</sub>. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,500. Anschließend wurde mit 80 l/h Luft bis zu einem Fe-III-Gehalt von 67,6 mol% weiteroxidiert.

- 65 Nach Beendigung dieser Reaktion wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

Helligkeit L*:	52.6	
a*:	0.5	
b*:	-4.0	5
BET-Oberfläche:	5.8 m <sup>2</sup> /g	
Sphärizität:	0.93	
Si-Gehalt:	0.50 Gew.-%	
Koerzitivkraft:	4.28 KA/m = 54 Oe	
Teilchengröße:	0.2 µm	10
S-Gehalt:	0.96% SO <sub>3</sub>	
Mn-Gehalt:	0.13%	
Wasserlösliche Anteile:	0.09%	
DIN-pH-Wert:	5.0	
Fe-Gehalt:	71.6%	15
Temperaturstabilität:	160°C	

#### Vergleichsbeispiel 1

In einen Rührkessel von 30 Liter Nutzvolumen wurden 6000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht, gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In 51 Minuten wurden nun 13,756 Liter Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 260,89 g/l, was 23,62 mol Fe-II entspricht, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug 0,525. Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 86 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde abgebrochen, nachdem ein Fe-III-Gehalt von 66 mol-% erreicht war. Dann wurde erneut mit Stickstoff begast. Anschließend wurden in 4 Minuten 850 ml Natronlauge mit 300 g NaOH/l, was 6,375 mol NaOH entspricht, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,46. Danach wurden 1100 ml FeSO<sub>4</sub>-Lösung mit einem Gehalt von 260,89 g/l in 5 Minuten zugepumpt. Diese FeSO<sub>4</sub>-Menge entspricht 1,889 mol FeSO<sub>4</sub>. Das FeSO<sub>4</sub>-Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,497. Anschließend wurde mit 86 l/h Luft bis zu einem Fe-III-Gehalt von 66,8 mol-% oxidiert.

Nach Beendigung der Oxidation wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

Helligkeit L*:	51,2 CIELAB	35
a*:	0,3 CIELAB	
b*:	-4,8 CIELAB	
Sphärizität:	0,92	
Si-Gehalt:	0,001 Gew.-%	
Koerzitivkraft:	52 Oe	40
Teilchengröße:	0,2 µm	
S-Gehalt:	0,78 Gew.-%, bestimmt als SO <sub>3</sub>	
Mn-Gehalt:	0,11 Gew.-%	
Wasserlösliche Anteile:	0,13 Gew.-%	45
DIN-pH-Wert:	6,2	

Der Magnetit ist nicht temperaturstabil.

#### Vergleichsbeispiel 2

In einen Rührkessel von 30 Liter Nutzvolumen wurden 6000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht gegeben. Zu dieser Lösung wurden 63.2 g Natriumsilicat mit einem Si-Gehalt von 15 Gew.-% gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In 46 Minuten wurden nun 13.873 Liter Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 246.35 g/l, was 22.50 mol Fe-II entsprach, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug 0.500. Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 80 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde abgebrochen nachdem ein Fe-III-Gehalt von 67.2 mol% erreicht war.

Nach Beendigung dieser Reaktion wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

Helligkeit L*:	53.3	
a*:	0.7	
b*:	-3.7	65
BET-Oberfläche:	7.9 m <sup>2</sup> /g	
Sphärizität:	0.92	

	Si-Gehalt:	0.53 Gew.-%
	Koerzitivkraft:	4.52 KA/m = 57 Oe
	Teilchengröße:	0.2 µm
	S-Gehalt:	1.05% SO <sub>3</sub>
5	Mn-Gehalt:	0.15%
	Wasserlösliche Anteile:	0.15%
	DIN-pH-Wert:	4.8
	Fe-Gehalt:	71.4%
	Temperaturstabilität:	140°C

10

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Magnetits mit einer Helligkeit L\* von von 50,0 bis 60,0 CIELAB, einem Farbstich a\* von -0,5 bis 1,5 CIELAB, einem Farbstich b\* von -3,0 bis -7,0 CIELAB, einer Sphärizität von 0,80 bis 1,0, einem Si-Gehalt von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, gerechnet als Si, bezogen auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, einer Koerzitivkraft von 2,38 bis 5,57 KA · m<sup>-1</sup> (30 bis 70 Oe), einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm, einem Schwefel-Gehalt von 0,05 bis 1,1 Gew.-%, bestimmt als SO<sub>3</sub>, einem Mangan-Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, einem Gehalt an wasserlöslichen Anteilen von weniger als 0,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,0 bis 8,5, wobei
- a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird
  - b) eine Silikatkomponente zugegeben wird,
  - c) die unter b) erhaltene Mischung unter Rühren auf 50 bis 100°C erwärmt wird,
  - d) eine Eisen-II-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-Komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,
  - e) die unter d) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol.-% in der Eisenverbindung vorliegt,
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- f) nach der Oxidation unter e) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in e) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, daß ein theoretisches Molverhältnis von unter d) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,
  - g) eine Silikatkomponente zugefügt wird,
  - h) die nach g) erhaltene Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
  - i) eine Fe-II-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-Komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,
  - j) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-III-Gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol.-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird, und dann
  - k) filtriert und der Rückstand gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalische Komponente Ammoniak, Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide, Erdalkalimetalloxide oder Alkalimetallcarbonate eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Eisen-II-Komponente Eisensulfat oder Eisendichlorid eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikatkomponente wasserlösliches Alkalimetallsilikat eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Luftsauerstoff, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Chlor, Alkalimetallchlorate oder Nitrat eingesetzt wird.
6. Verwendung des nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Magnetits zur Einfärbung von Beton, von Lacken, von Kunststoffen oder von Papier und zum Einsatz in Dispersionsfarben.
7. Verwendung des nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Magnetits in Druckfarben, in Farben für Tintenstrahldrucker oder zur Herstellung von Tonern.

55

60

65